

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 2/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00107243.9

[43]公开日 2001年11月14日

[11]公开号 CN 1322019A

[22]申请日 2000.4.29 [21]申请号 00107243.9

[71]申请人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱

共同申请人 国家高技术新型储能材料工程开发中心

[72]发明人 顾 辉 黄学杰 陈立泉

任旭梅 吴 伟 单忠强

权利要求书4页 说明书15页 附图页数1页

[54]发明名称 一种用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜及其制备方法

[57]摘要

本发明属于制造室温二次锂电池的高能电池技术领域。本发明将热固性树脂及引发剂、促进剂、交联剂等与热塑性聚合物共溶于溶剂和非溶剂的混合液中形成均相溶液或悬浊液,采用干法、湿法或热法 倒相工艺,通过对温度、时间等的控制得到微孔聚合物隔膜。该隔膜制备工艺简单,成本低,孔隙率高,孔径尺寸可控,吸液量大,表面 粘附性强,有较高的机械强度,利于制造安全性好、循环寿命长的二次锂电池,该电池适于大电流充放电。该隔膜也可用作分离膜和支撑膜。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1, 一种用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 用于制备微孔聚合物隔膜的各组份材料包括:

(一) 热固性树脂: 固化交联后不溶于水和电解液中的有机溶剂(包括碳酸乙烯酯, 碳酸丙烯酯, 碳酸二乙酯, 碳酸二甲酯, γ -丁内酯, 二甲基四氢呋喃) 且具有良好化学和电化学稳定性及热稳定性, 用量占隔膜重量的 20%—80%,

(二) 引发剂: 热固性树脂为不饱和聚酯时使用, 用量占不饱和聚酯重量的 0.1%—5.0%,

(三) 交联剂: 环氧树脂交联剂(用量占环氧树脂重量的 1.0%—100.0%) 或不饱和聚酯交联剂(用量占不饱和聚酯重量的 0.1%—5.0%),

(四) 促进剂: 环氧树脂促进剂(用量占环氧树脂重量的 0.01%—1.0%) 或不饱和聚酯促进剂(用量占不饱和聚酯重量的 0.05%—1.0%),

(五) 热塑性聚合物: 不溶于水和电解液中的有机溶剂(包括碳酸乙烯酯, 碳酸丙烯酯, 碳酸二乙酯, 碳酸二甲酯, γ -丁内酯, 二甲基四氢呋喃) 并具有良好化学和电化学稳定性的熔点在 60—140℃的聚合物膜材料, 用量占隔膜重量的 20%—80%,

(六) 溶剂: 能溶解未交联的热固性树脂、引发剂、交联剂、促进剂和热塑性聚合物(如果热塑性聚合物是粉料或短纤维, 也可以不溶于溶剂),

(七) 非溶剂: 能和溶剂相互混溶, 溶剂沸点需比非溶剂低 30℃以上,

(八) 潜溶剂: 能溶解未交联的热固性树脂、引发剂、交联剂、促进剂和热塑性聚合物(如果热塑性聚合物是粉料或短纤维, 也可以不溶于潜溶剂), 其低温是非溶剂, 高温是溶剂, 仅在热法工艺制膜时采用潜溶剂, 此时溶液体系中没有其它溶剂和非溶剂,

(九) 纳米相氧化物粉料: 加入量占聚合物重量的 10%—80%;

微孔聚合物隔膜的基本结构是: 交联的热固性树脂以连续三维网络构成支撑骨架, 热塑性聚合物(溶解于溶剂)以分子水平分散于支撑骨架中, 形成微孔膜, 纳米相氧化物粉料(可不加)均匀分散于热固性树脂和热塑性聚合物中。

2, 按权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 隔膜的结构还可以是: 交联的热固性树脂以连续三维网络构成支撑骨架, 热塑性聚合物(不溶于溶剂)以颗粒状(粒径尺寸 1 μ m—100 μ m)或纤维状(长度为 0.1mm—1mm)均匀分散于支撑骨架中或骨架之间, 纳米相氧化物粉料(可不加)均匀分散于热固性树脂中。

3, 按权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 隔膜的结构还可以是: 两层热固性树脂微孔膜夹一层热塑性聚合物微孔膜或一层热塑性聚合物微孔膜与一层热固性树脂微孔膜形成的复合膜结构。



4, 按权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 所述的热固性树脂可以是:

(1) 环氧树脂: 缩水甘油醚型, 缩水甘油酯型, 缩水甘油胺型, 脂环族环氧树脂, 脂环族缩水甘油醚型, 脂环族缩水甘油酯型, 脂肪族环氧树脂, 螺结构环氧树脂或酚醛环氧树脂;

(2) 不饱和聚酯: 顺酐型, 丙烯酸型或丙烯酯型;

(3) 酚醛树脂: 氨催化酚醛, 钡酚醛, 硼酚醛或改性酚醛;

(4) 聚酰亚胺树脂: 炔端基聚酰亚胺, PMR 型聚酰亚胺或双马来酰亚胺型聚酰亚胺。

5, 按权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 所述的引发剂可以是: 烷基过氧化氢 (包括特丁基过氧化氢、异丙基苯过氧化氢), 二羟基过氧化物 (包括过氧化二特丁基), 过氧酸 (包括过氧乙酸), 二酰基过氧化物 (包括过氧化二苯甲酰、过氧化乙酰), 过氧酯 (包括过氧化甲酸特丁酯), 酮类氧化后的过氧化衍生物混合物 (包括过氧化甲乙酮、过氧化环己酮)。

6, 按权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 所述的交联剂可以是:

(1) 环氧树脂交联剂: 脂肪族伯胺 (包括多乙烯多胺、二乙胺基代丙胺), 改性胺 (包括胺-树脂、胺-甘油醚加成物、胺-环氧乙烷加成物、氰乙基化产物、混合胺), 脂环族胺类, 叔胺 (包括三甲胺及其衍生物), 叔胺盐, 芳香族胺 (包括改性芳香胺、未改性芳香胺), 酰胺 (包括低分子量聚酰胺), 潜伏性固化剂 (包括三氟化硼胺类络合物、硼酸盐), 酸酐类 (包括邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸二酐), 咪唑类 (包括二乙基四甲基咪唑);

(2) 不饱和聚酯交联剂: 包括苯乙烯, 甲基丙烯酸甲酯, 邻苯二甲酸二丙烯酯, 乙烯基甲苯, 三聚氰酸三丙烯酯。

7, 按权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 所述的促进剂可以是:

(1) 环氧树脂促进剂: 包括双酚 A, 苯酚, 间苯二酚, 壬基酚, 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚, 巯基乙酸, 三苯基亚磷酸酯, 三氟化硼单乙胺, 脂肪胺, 苄基二甲胺, 二甲基苯胺, 吡啶, 2-乙基-4-甲基咪唑, 三乙醇胺硼酸盐;

(2) 不饱和聚酯促进剂: 金属化合物 (包括环烷酸钴、辛酸钴、锰促进剂、铜促进剂、钒促进剂), 叔胺类 (包括二甲基苯胺、二乙基苯胺、二甲基对甲苯胺), 2,4-戊二酮。

8, 按权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜, 其特征在于: 所述的热塑性聚合物可以是: 聚偏氟乙烯 (PVDF) 及其共聚物 (Copolymer), 聚(ε-己内酯) (PCL), 聚-1 丁烯, 聚-1 戊烯, 无规聚苯

乙烯，共聚甲醛，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)，聚丙烯酸烯丙酯，乙酸纤维素(CA)，聚1,4-丁二烯(PB)，聚乙二酸丙二酯，聚丁二酸亚乙酯，聚己二酰癸二胺(尼龙610)，聚癸二酰邻苯二胺，聚二甲基丙烯，聚戊醛。

9. 按权利要求1所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜，其特征在于：所述的溶剂可以是：丙酮，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，磷酸三乙酯，四氢呋喃，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砷，苯，甲苯，二甲苯，氯代苯，二氯甲烷，三氯甲烷，四氯化碳，甲醇，乙醇，丙醇，异丁醇，1-丁醇，正己烷，环己烷，戊烷，三氯乙烯，邻二氯苯，甲酸甲酯，乙酸乙酯，六氟异丙醇，二氧六环，二氧戊环，环丁酮，环己酮，N-二羟乙基牛酯胺，甲酸，邻苯二甲酸二辛酯，四氯乙烷，甲乙酮，邻氯苯酚，三氯乙醇，N-甲基己内酰胺，六甲基磷酰三胺，四甲基脲，1-戊醇，2-辛醇，环己醇，苯甲醇，乙醚，乙二醇单乙醚，糠醛，二乙烯三胺，吡啶，二氯乙烷。

10. 按权利要求1所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜，其特征在于：所述的非溶剂可以是：甲醇，乙醇，丙醇，异丁醇，1-丁醇，丙三醇，乙二醇，环丁醇，环己醇，甲酰胺，水，三氟乙醇，二甲亚砷，六氟异丙醇，N-二羟乙基牛酯胺，二氯苯，反式二苯代乙烯。

11. 按权利要求1所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜，其特征在于：所述的潜溶剂可以是饱和长链醇，1,4-丁二醇，月桂酸。

12. 按权利要求1所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜，其特征在于：所述的纳米相氧化物粉料可以是：纳米二氧化硅，纳米氧化铝。

13. 一种制备权利要求1所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜，其特征在于：包括以下步骤：

(1) 将热固性树脂、能溶解于溶剂的低熔点热塑性聚合物(也可以是不溶于溶剂的粒径为1-100 μ m的粉料或长度为0.1-1mm的纤维)、引发剂(热固性树脂为不饱和聚酯时加入，用量占不饱和聚酯重量的0.1%-5.0%，也可不加)、交联剂(热固性树脂为不饱和聚酯或环氧树脂时加入，不饱和聚酯交联剂用量占不饱和聚酯重量的0.1%-5.0%，环氧树脂交联剂占环氧树脂重量的1.0%-100.0%，也可不加)、促进剂(环氧树脂促进剂用量占环氧树脂重量的0.01%-1.0%，不饱和聚酯促进剂占不饱和聚酯的0.05%-1.0%也可不加)、纳米相氧化物粉料(也可不加，占聚合物重量的10%-80%)、溶剂和非溶剂混合(可加热)形成均一的铸膜液，铸膜液中热固性树脂重量占5%-50%，热塑性聚合物占5%-50%，溶剂占50%-80%，非溶剂占5%-25%；

(2) 在常温常压下将铸膜液通过辊涂或刮涂(刮刀间隙0.10mm-1.00mm)涂敷在洁净的玻璃、塑料或金属基底上；

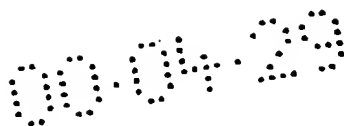


(3)采用干法工艺制备隔膜，调节加热温度和时间控制溶剂挥发速率，温度范围为室温到非溶剂的沸点，直到铸膜液失去粘性，然后将隔膜放置在低于热塑性聚合物软化点温度的真空烘箱中 12h—24h，即可得到微孔尺寸为 5 μm —50 μm 、孔隙率为 30%—80%，厚度 10 μm —50 μm 的隔膜。

14，按权利要求 13 所述的制备权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜的方法，其特征在于：还可以将步骤(3)采用热法工艺，使用潜溶剂替代溶剂与非溶剂，潜溶剂占铸膜液重量的 5%—90%。

15，按权利要求 13 所述的制备权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜的方法，其特征在于：还可以将步骤(3)采用湿法工艺制备隔膜，涂敷在基底上的铸膜液在从室温到非溶剂的沸点的温度范围内挥发掉部分溶剂，保持铸膜液粘度大于 10 帕·秒，浸入到含有少量溶剂(溶剂占非溶剂重量的 0%—50%)的非溶剂浴中，非溶剂浴温度范围为 0℃到溶剂的沸点。

16，按权利要求 13 所述的制备权利要求 1 所述的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜的方法，其特征在于：还可以按此方法制备复合微孔聚合物隔膜：(1)将热塑性聚合物和纳米相氧化物粉料(也可不加)按上述比例溶于其溶剂和非溶剂的混合液或潜溶剂(在热法工艺中)中形成均一的铸膜液，通过上述干法、湿法或热法工艺制成厚度 5 μm —20 μm 、微孔尺寸为 5 μm —50 μm 、孔隙率为 30%—80%的支撑膜；(2)将热固性树脂，纳米相氧化物粉料(也可不加)，引发剂(热固性树脂为不饱和聚酯时加入)，交联剂(热固性树脂为不饱和聚酯及环氧树脂时加入，也可不加)和促进剂(也可不加)按上述比例溶于其溶剂和非溶剂的混合液中形成均一的铸膜液，涂敷在支撑膜的单面或两面，通过干法工艺制成厚度 10 μm —50 μm 、微孔尺寸为 5—50 μm 、孔隙率为 30%—80%复合微孔聚合物膜。



说明书

本发明属于高能电池领域，特别是制造室温二次锂电池的高能电池技术领域。

的重要组成部分。隔膜性能的优劣决定着电池的界面结构，电池的内阻，进而影响着电池的容量、循环性、充放电电流密度等关键特性，因此性能优异的隔膜对于提高电池的综合性能具有重要的作用。

目前，在二次锂电池工业中广泛应用的微孔聚合物隔膜为 Celgard 法生产的微孔膜，该方法主要是通过熔融挤出得到半结晶的聚合物薄膜，然后对其进行拉伸，在薄膜中产生许多微孔，制造过程中不需要溶剂，生产速率较高，所用高分子材料是广泛商品化的聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)，属最廉价的膜材料之一。但是 Celgard 法生产的微孔膜的裂缝孔径最长为 $0.4\mu\text{m}$ ，最宽 $0.04\mu\text{m}$ ，孔隙率最高 40%，均在倒相法隔膜的孔径和孔隙率范围之内，故其对电解液的吸液量低，限制了锂离子迁移率的提高，不利于电池的大电流充放电；聚丙烯延展性较差，表面能低，属于难粘塑料，不利于与正、负极片的粘接，隔膜与电极界面结合不紧密，影响电池的能量密度；此外，Celgard 法设备复杂，制造成本较高，价格也较昂贵，最终造成电池成本的上升（见文献 1，R.E.Kesting, *Synthetic Polymeric Membranes*. Second Edition, John Wiley & Sons, 1985）。

聚合物倒相膜是在溶剂体系为连续相的聚合物溶液转变成一个聚合物为连续相的三维大分子网络凝胶的过程中制备而成的，倒相工艺包括：干法工艺，湿法工艺，热法工艺，聚合物助凝法工艺。通过调节聚合物与溶剂、非溶剂或与潜溶剂之间的配比，控制温度、溶剂挥发速率、在非溶剂浴中的时间等因素可以制备出具有不同厚度、孔径尺寸、孔隙率的微孔聚合物倒相膜，孔径尺寸最大可达 $600\mu\text{m}$ 以上，孔隙率最高超过 80%，隔膜的比表面较大，具有足够的吸液量，而且隔膜制备工艺简单，不需要 Celgard 法中的挤出和拉伸设备，可直接利用现行的涂敷设备，成本较低，是一种较经济的微孔膜制备工艺，目前有关倒相膜的研究较多，主要用作分离膜(主要是生产净化的液体或气体，如微滤，超滤，高滤)和支撑膜(即非分离应用)，同时用于电池和电解池的电化学膜也得到发展（见文献[2]-[7]）。

[2] A.D.Pasquier, I.Plits, G.G.Amatucci, T.zheng, A.S.Gozdz and



J.M.Tarascon. *Plastic PVDF-HPF Electrolyte Laminates Prepared by a Phase-Inversion Process*. 12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki, A-14-P(1999)

[3] S.P.Nunes, M.L.Sforca and K.V.Peinemann. *Dense Hydrophilic Composite Membranes for Ultrafiltration*. Journal of Membrane Science. No.106, 49(1995)

[4] K.Jian, P.N.Pintauro and R. Ponangi. *Separation of Organic/Water Mixtures With Asymmetric Poly(vinylidene fluoride) Membranes*. Journal of Membrane Science. No.117, 117(1996)

[5] M.Tomaszewska. *Preparation and Properties Of Flat-Sheet Membranes From Poly(vinylidene fluoride) for Membranes Distillation*. Desalination. Vol.104, 1(1996)

[6] P.N.Pintauro and K.Z.Jian. *Integral Asymmetric Fluoropolymer Pervaporation Membranes and Method of Making the Same*. United States Patent. 1995, 5387378

[7] J.P.Puglia and D.F.Mckinley. *Self Supporting Hollow Fiber Membrane and Method of Construction*. Patent Cooperation Treaty. 1997, WO97/28891

用于二次锂电池的微孔倒相膜因机械强度相对较差, 并且不具备高温下的自封闭机制, 故不能直接用于二次锂电池的制造。

本发明的目的在于提供一种用于二次锂电池的具有高温自封闭机制的多组份微孔聚合物隔膜及其制备方法, 将热固性树脂及其引发剂, 促进剂, 交联剂等与热塑性聚合物共溶于溶剂和非溶剂的混合液中(如果热塑性聚合物是粉料或短纤维, 也可不溶于溶剂)形成均相溶液或悬浊液作为铸膜液, 采用干法、湿法或热法倒相工艺, 通过对温度、时间等的控制, 得到微孔聚合物隔膜。该隔膜制备工艺简单, 成本低, 孔隙率高, 吸液量大, 表面粘附性强, 具有较高的机械强度, 且在高温下低熔点的热塑性聚合物组份会发生熔融, 从而阻塞隔膜微孔使电阻提高, 有利于制造安全性更好的二次锂电池。用本发明的微孔聚合物隔膜制备的二次锂电池具有更好的电化学性能。由于隔膜表面粘附性好, 能与正、负极片形成良好的粘接, 提高了界面附着紧密性, 减小了电解质与电极的界面阻抗及电池内阻; 同时由于隔膜孔隙率高, 比表面大, 对电解液的吸附量大, 非常有利于锂离子的迁移与输运, 使其离子电导率提高, 因此电池第一周效率高, 不可逆容量损失小, 循环寿命长, 安全性好, 可经受大电流充放电。

本发明的目的是这样实现的:

本发明的用于二次锂电池且具有高温自封闭机制的微孔聚合物隔膜是一种由交联的热固性树脂、低熔点热塑性聚合物和纳米相氧化粉料(占聚合物重量的 10%—80%, 也可以不加)组成的微孔膜。热固



性树脂(占隔膜重量的 20%—80%)与引发剂、交联剂及促进剂反应后形成交联的三维骨架结构,起支撑作用,低熔点热塑性聚合物分散于骨架结构中,当温度升高后,低熔点热塑性聚合物(占隔膜重量的 20%—80%)熔融将网络中的孔隙堵塞,从而使隔膜封闭。经不同温度下的电导率测定和扫描电镜观察,证明隔膜具有良好的高温自封闭效果。

用于制备本发明的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜的各组份材料包括:

(一)热固性树脂:固化交联后不溶于电解液中的水和有机溶剂(包括碳酸乙烯酯,碳酸丙烯酯,碳酸二乙酯,碳酸二甲酯,γ-丁内酯,二甲基四氢呋喃)且具有良好化学和电化学稳定性及热稳定性。热固性树脂占隔膜重量的 20%—80%。

(1)环氧树脂:如缩水甘油醚型,缩水甘油酯型,缩水甘油胺型,脂环族环氧树脂,脂环族缩水甘油醚型,脂环族缩水甘油酯型,脂肪族环氧树脂,螺结构环氧树脂,酚醛环氧树脂。

(2)不饱和聚酯:如顺酐型,丙烯酸型,丙烯酯型。

(3)酚醛树脂:如氨催化酚醛,钡酚醛,硼酚醛,改性酚醛。

(4)聚酰亚胺树脂:如炔端基聚酰亚胺,PMR 型聚酰亚胺,双马来酰亚胺型聚酰亚胺。

(二)引发剂:在热固性树脂为不饱和聚酯时使用。烷基过氧化氢,如特丁基过氧化氢,异丙基苯过氧化氢;二烷基过氧化物,如过氧化二特丁基;过氧酸,如过氧乙酸;二酰基过氧化物,如过氧化二苯甲酰,过氧化乙酰;过氧酯,如过氧化甲酸特丁酯;酮类氧化后的过氧化衍生物混合体,如过氧化甲乙酮,过氧化环己酮。用量占不饱和聚酯重量的 0.1%—5.0%。

(三)交联剂:

(1)环氧树脂交联剂:脂肪族伯胺,如多乙烯多胺,二乙胺基代丙胺;改性胺,如胺—树脂,胺—甘油醚加成物,胺—环氧乙烷加成物,氰乙基化产物,混合胺;脂环族胺类;叔胺,如三甲胺及其衍生物;叔胺盐;芳香族胺,如改性芳香胺,未改性芳香胺;酰胺,如低分子量聚酰胺;潜伏性固化剂,如三氟化硼胺类络合物,硼酸盐;酸酐类,如邻苯二甲酸酐,顺丁烯二酸酐,六氢邻苯二甲酸酐,均苯四甲酸酐等;咪唑类,如二乙基四甲基咪唑。用量占环氧树脂重量的 1.0%—100.0%。

(2)不饱和聚酯交联剂:如苯乙烯,甲基丙烯酸甲酯,邻苯二甲酸二丙烯酯,乙烯基甲苯,三聚氰酸三丙烯酯。用量占不饱和聚酯重量的 0.1%—5.0%。

(四)促进剂:



(1)环氧树脂促进剂：如双酚A，苯酚，间苯二酚，壬基酚，2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚，巯基乙酸，三苯基亚磷酸酯，三氯化硼单乙胺，脂肪胺，苄基二甲胺，二甲基苯胺，吡啶，2-乙基-4-甲基咪唑，三乙醇胺硼酸盐。用量占环氧树脂重量的0.01%—1.0%。

(2)不饱和聚酯促进剂：金属化合物，如环烷酸钴，辛酸钴，锰促进剂，铜促进剂，钒促进剂；叔胺类，如二甲基苯胺，二乙基苯胺，二甲基对甲苯胺；2,4-戊二酮。用量占不饱和聚酯重量的0.05%—1.0%。

(五)热塑性聚合物：不溶于电解液中的水和有机溶剂（包括碳酸乙烯酯，碳酸丙烯酯，碳酸二乙酯，碳酸二甲酯， γ -丁内酯，二甲基四氢呋喃）并具有良好的化学和电化学稳定性的熔点在60—140℃的聚合物膜材料，如聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物(Copolymer)，聚(ϵ -己内酯)(PCL)，聚-1丁烯，聚-1戊烯，无规聚苯乙烯，共聚甲醛，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)，聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)，聚丙烯酸烯丙酯，乙酸纤维素(CA)，聚1,4-丁二烯(PB)，聚乙二酸丙二酯，聚丁二酸亚乙酯，聚己二酰癸二胺(尼龙610)，聚癸二酰邻苯二甲胺，聚二甲基丙烯，聚戊醛。热塑性聚合物占隔膜重量的20%—80%。

(六)溶剂：能溶解未交联的热固性树脂、引发剂、交联剂、促进剂和热塑性聚合物(如果热塑性聚合物是粉料或短纤维，也可以不溶于溶剂)，如丙酮，N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，磷酸三乙酯，四氢呋喃，N-甲基吡咯烷酮，二甲基亚砷，苯，甲苯，二甲苯，氯代苯，二氯甲烷，三氯甲烷，四氯化碳，甲醇，乙醇，丙醇，异丁醇，1-丁醇，正己烷，环己烷，戊烷，三氯乙烯，邻二氯苯，甲酸甲酯，乙酸乙酯，六氟异丙醇，二氧六环，二氧戊环，环丁砜，环己酮，N-二羟乙基牛酰胺，甲酸，邻苯二甲酸二辛酯，四氯乙烷，甲乙酮，邻氯苯酚，三氟乙醇，N-甲基己内酰胺，六甲基磷酰三胺，四甲基脲，1-戊醇，2-辛醇，环己醇，苯甲醇，乙醚，乙二醇单乙醚，糠醛，二乙烯三胺，吡啶，二氯乙烷。

(七)非溶剂：能和溶剂相互混溶，如甲醇，乙醇，丙醇，异丁醇，1-丁醇，丙三醇，乙二醇，环丁醇，环己醇，甲酰胺，水，三氟乙醇，二甲亚砷，六氟异丙醇，N-二羟乙基牛酰胺，二氯苯，反式二苯代乙烯。溶剂沸点需比非溶剂低30℃以上。

(八)潜溶剂：能溶解未交联的热固性树脂、引发剂、交联剂、促进剂和热塑性聚合物(如果热塑性聚合物是粉料或短纤维，也可以不溶于溶剂)，其低温是非溶剂，高温是溶剂，如饱和长链醇，1,4-丁二醇，月桂酸。仅在热法工艺制膜时采用潜溶剂，此时溶液体系中没有其它溶剂和非溶剂，潜溶剂占铸膜液重量的5%—90%。

(九)纳米相氧化物粉料：增强或增塑用，如纳米二氧化硅，纳米



氧化铝，加入量占聚合物重量的 10%—80%。

本发明的微孔聚合物隔膜的基本结构是：交联的热固性树脂以连续三维网络构成支撑骨架，热塑性聚合物（溶解于溶剂）以分子水平分散于支撑骨架中，形成微孔膜，纳米相氧化物粉料(可不加)均匀分散于热固性树脂和热塑性聚合物中。

隔膜的结构还可以是：交联的热固性树脂以连续三维网络构成支撑骨架，热塑性聚合物(不溶于溶剂)以颗粒状(粒径尺寸 $1\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$)或纤维状(长度为 0.1mm - 1mm)均匀分散于支撑骨架中或骨架之间，纳米相氧化物粉料(可不加)均匀分散于热固性树脂中；或两层热固性树脂微孔膜夹一层热塑性聚合物微孔膜或一层热塑性聚合物微孔膜与一层热固性树脂微孔膜形成的复合膜结构。

本发明的用于二次锂电池的微孔聚合物隔膜是按以下步骤制备的：

(1)将热固性树脂、能溶解于溶剂的低熔点热塑性聚合物(也可以是不溶于溶剂的粒径为 $1-100\mu\text{m}$ 的粉料或长度为 $0.1-1\text{mm}$ 的纤维)，引发剂(热固性树脂为不饱和聚酯时加入，用量占不饱和聚酯重量的 0.1%—5.0%，也可不加)，交联剂(热固性树脂为不饱和聚酯或环氧树脂时加入，不饱和聚酯交联剂用量占不饱和聚酯重量的 0.1%—5.0%，环氧树脂交联剂占环氧树脂重量的 1.0%—100.0%，也可不加)，促进剂(环氧树脂促进剂用量占环氧树脂重量的 0.01%—1.0%，不饱和聚酯促进剂占不饱和聚酯的 0.05%—1.0%也可不加)，纳米相氧化物粉料(也可不加，占聚合物重量的 10%—80%)，溶剂和非溶剂混合(可加热)形成的均一溶液(热塑性聚合物不溶于溶剂时为悬浊液)作为铸膜液，铸膜液中热固性树脂重量占 5%—50%，热塑性聚合物占 5%—50%，溶剂占 50%—80%，非溶剂占 5%—25%。

(2)在常温常压下将铸膜液通过辊涂或刮涂(刮刀间隙 0.10mm — 1.00mm)涂敷在洁净的玻璃、塑料或金属基底上。

(3)采用干法工艺制备隔膜，通过调节加热温度和时间控制溶剂挥发速率，温度范围为室温到非溶剂的沸点，直到铸膜液失去粘性。然后将隔膜放置在低于热塑性聚合物软化点温度的真空烘箱中 12h — 24h ，即可得到微孔尺寸为 $5\mu\text{m}$ — $50\mu\text{m}$ 、孔隙率为 30%—80%，厚度 $10\mu\text{m}$ — $50\mu\text{m}$ 的隔膜。

还可以将上述步骤(3)采用热法工艺，采用潜溶剂代替溶剂与非溶剂，潜溶剂占铸膜液重量的 5%—90%。

还可以将上述步骤(3)采用湿法工艺制备隔膜，涂敷在基底上的铸膜液在从室温到非溶剂的沸点的温度范围内挥发掉部分溶剂，保持粘度大于 10 帕·秒，浸入到含有少量溶剂(溶剂占非溶剂重量的 0%—50%)的非溶剂浴中，非溶剂浴温度范围为 0°C 到溶剂的沸点。



还可以按此方法制备复合微孔聚合物隔膜:

(1)将热塑性聚合物和纳米相氧化物粉料(也可不加)按上述比例溶于其溶剂和非溶剂的混合液或潜溶剂(在热法工艺中)中形成均一的铸膜液,通过上述干法、湿法或热法工艺制成厚度 $5\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ 、微孔尺寸为 $5\mu\text{m}$ — $50\mu\text{m}$ 、孔隙率为 30%—80%的支撑膜;

(2)将热固性树脂,纳米相氧化物粉料(也可不加),引发剂(热固性树脂为不饱和聚酯时加入),交联剂(热固性树脂为不饱和聚酯及环氧树脂时加入,也可不加)和促进剂(也可不加)按上述比例溶于其溶剂和非溶剂的混合液中形成均一的铸膜液,涂敷在支撑膜的单面或两面,通过干法工艺制成厚度 $10\mu\text{m}$ — $50\mu\text{m}$ 、微孔尺寸为 $5\mu\text{m}$ — $50\mu\text{m}$ 、孔隙率为 30%—80%复合微孔聚合物膜。

本发明制造工艺简单,成本低,孔隙率高,孔径尺寸可控制,塑性好,具有高温自封闭机制。本发明的具有高温自封闭机制的微孔聚合物隔膜可用于制备多种规格的锂离子电池或锂电池,如扣式(单层),圆柱型(多层卷绕),薄型(多层折叠)电池等。制备的电池适用于多种场合,如移动电话,寻呼机,笔记本电脑,掌上电脑,便携式摄像机及机,电子玩具,电动工具等,特别适用于大电流充放电的混合电动汽车及助动车领域。此外本发明的具有高温自封闭机制的微孔聚合物隔膜也可用作分离膜(废水处理/浓缩、气体分离/富集、透析等)和支撑膜(控制释放)。

下面结合图表及实施例对本发明做进一步叙述:

图 1 是本发明实施例 1 微孔膜的扫描电镜照片,

图 2 是本发明实施例 1 微孔受热关闭后的隔膜扫描电镜照片。

表 1 中循环性参数为第十周放电容量与第一周放电容量之差除以第一次放电容量。可逆容量值是基于阳极材料,即第十周放电容量除以阳极活性材料质量。第一周效率是指第一周放电容量除以第一周充电容量。第二周效率是指第二周放电容量除以第二周充电容量。

[实施例 1]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 618 环氧树脂, N,N-二甲基苄胺, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.2: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 5 分钟, 然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟, 取出后再浸入 0°C 的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟, 在 40°C 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。隔膜的扫描电镜照片见图 1, 经 160°C 加热后微孔关闭的电镜



照片见图2。

将烘干后的隔膜裁剪成 1.8cm^2 圆片,以金属锂箔作阴极,以 MCMB 作阳极,与隔膜装成扣式实验电池来研究隔膜的电化学性能。阴极制备方法如下:将 MCMB(粒度 $15\mu\text{m}$)与粘接剂如一定浓度的聚偏氟乙烯(PVDF)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液混合制成均一的复合浆液,然后均匀涂敷在铜箔(厚度 $10-15\mu\text{m}$)上,所得薄膜厚度 $40-90\mu\text{m}$,在 $100-160^\circ\text{C}$ 下烘干,然后致密化处理,继续在 $100-160^\circ\text{C}$ 下烘 12 小时。烘干后的极片中,MCMB 占总涂敷物的 94wt%,聚偏氟乙烯(PVDF)占 6wt%,将所得极片裁剪成 1.0cm^2 的圆片作为阳极。电解液采用 $1\text{M LiPF}_6(\text{EC/DEC 体积比 } 1:1)$ 。电池的组装在水、氧含量低于 1ppm 的氩气手套箱中进行。

利用微机控制的自动充放电仪对实验电池进行充放电循环测试。电流密度为 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$,充电截止电压 2.0V,放电截止电压 0.001V,充放电数据列于表 1 中。

[实施例 2]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 618 环氧树脂, 双氰胺, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.5: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 5 分钟, 然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟, 取出后再浸入 0°C 的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟, 在 40°C 的烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 3]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 618 环氧树脂, 多乙烯多胺, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.5: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一的溶液作为铸膜液, 取出涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 5 分钟, 然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟, 取出后再浸入 0°C 的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟, 在 40°C 的烘箱中放置 10 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 4]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 618 环氧树脂, 邻羟基苄基二甲胺, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.8: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 5 分钟, 然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟, 取出后再浸入 0°C 的丙酮与水体积比为 1: 3 的

混合液中 25 分钟，在 40℃ 的烘箱中放置 10 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 5]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，间二甲苯二胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.5: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一的溶液作为铸膜液，取出涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃ 的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟，在 40℃ 的烘箱中放置 10 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 6]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，N,N-二甲基苯胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.2: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液，再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅，搅拌均匀后作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃ 的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟，在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 7]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，双氰胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.5: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液，再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅，搅拌均匀后作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃ 的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟，在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 8]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，多乙烯多胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.5: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液，再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅，搅拌均匀后作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5

分钟，然后在室温下浸入体积比为 1:3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃ 的丙酮与水体积比为 1:3 的混合液中 25 分钟，在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 9]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，邻羟基苄基二甲胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.8: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液，再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅，搅拌均匀后作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1:3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃ 的丙酮与水体积比为 1:3 的混合液中 25 分钟，在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 10]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，间二甲苯二胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.0: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液，再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅，搅拌均匀后作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1:3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃ 的丙酮与水体积比为 1:3 的混合液中 25 分钟，在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 11]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，N,N-二甲基苄胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.2: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 30 分钟，然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 12]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，多乙烯多胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.5: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 30 分钟，然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂



和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 13]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，双氰胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.5: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 30 分钟，然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 14]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，邻羟基苄基二甲胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.8: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 30 分钟，然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 15]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，间二甲苯二甲胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.0: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 30 分钟，然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 16]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，N,N-二甲基苄胺，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.2: 160: 7 的比例混合，加热溶解形成均一透明的溶液，再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅，搅拌均匀后作为铸膜液，涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 25 分钟，然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 17]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，618 环氧树脂，多乙烯多胺，

丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.5: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一透明的溶液, 再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅, 搅拌均匀后作为铸膜液, 涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 18]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 618 环氧树脂, 邻羟基苄基二甲胺, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.8: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一透明的溶液, 再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅, 搅拌均匀后作为铸膜液, 涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 19]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 618 环氧树脂, 间二甲苯二胺, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 1.0: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一透明的溶液, 再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅, 搅拌均匀后作为铸膜液, 涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 20]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 618 环氧树脂, 双氰胺, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 10: 8: 0.5: 160: 7 的比例混合, 加热溶解形成均一透明的溶液, 再加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅, 搅拌均匀后作为铸膜液, 涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 36 小时烘去残留溶剂和非溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 21]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 不饱和聚酯(SMC 级), 过氧化二苯甲酰, 邻苯二甲酸二丙烯酯, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合, 加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 5 分钟, 然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分

钟，取出后再浸入 0℃的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟，在 40℃的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 22]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，不饱和聚酯(SMC 级)，过氧化二苯甲酰，甲基丙烯酸甲酯，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合，加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟，在 40℃的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 23]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，不饱和聚酯(SMC 级)，过氧化二苯甲酰，邻苯二甲酸二丙烯酯，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合，加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，在加入占 PVDF 重量 30%的纳米相二氧化硅，混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟，在 40℃的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 24]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，不饱和聚酯(SMC 级)，过氧化二苯甲酰，甲基丙烯酸甲酯，丙酮，丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合，加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液，在加入占 PVDF 重量 30%的纳米相二氧化硅，混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上，室温放置 5 分钟，然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟，取出后再浸入 0℃的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟，在 40℃的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一，充放电数据列于表 1。

[实施例 25]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF)，不饱和聚酯(SMC 级)，过氧

化二苯甲酰, 甲基丙烯酸甲酯, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合, 加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例 1, 充放电数据列于表 1。

[实施例 26]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 不饱和聚酯(SMC 级), 过氧化二苯甲酰, 邻苯二甲酸二丙烯酯, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合, 加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 27]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 不饱和聚酯(SMC 级), 过氧化二苯甲酰, 邻苯二甲酸二丙烯酯, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合, 加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 在加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅, 混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

[实施例 28]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 不饱和聚酯(SMC 级), 过氧化二苯甲酰, 甲基丙烯酸甲酯, 丙酮, 丙三醇(甘油)按重量比 5: 5: 0.1: 1: 80: 4 的比例混合, 加热使聚偏氟乙烯溶解形成均一透明的溶液作为铸膜液, 在加入占 PVDF 重量 30% 的纳米相二氧化硅, 混合均匀后涂敷在洁净的玻璃基底上, 室温放置 5 分钟, 然后在室温下浸入体积比为 1: 3 的丙酮与水的混合液中 5 分钟, 取出后再浸入 0℃ 的丙酮与水体积比为 1: 3 的混合液中 25 分钟, 然后在 40℃ 的真空烘箱中放置 24 小时烘去残留溶剂和非溶剂溶剂。

阳极的制备及电池的组装和测试方法同实施例一, 充放电数据列于表 1。

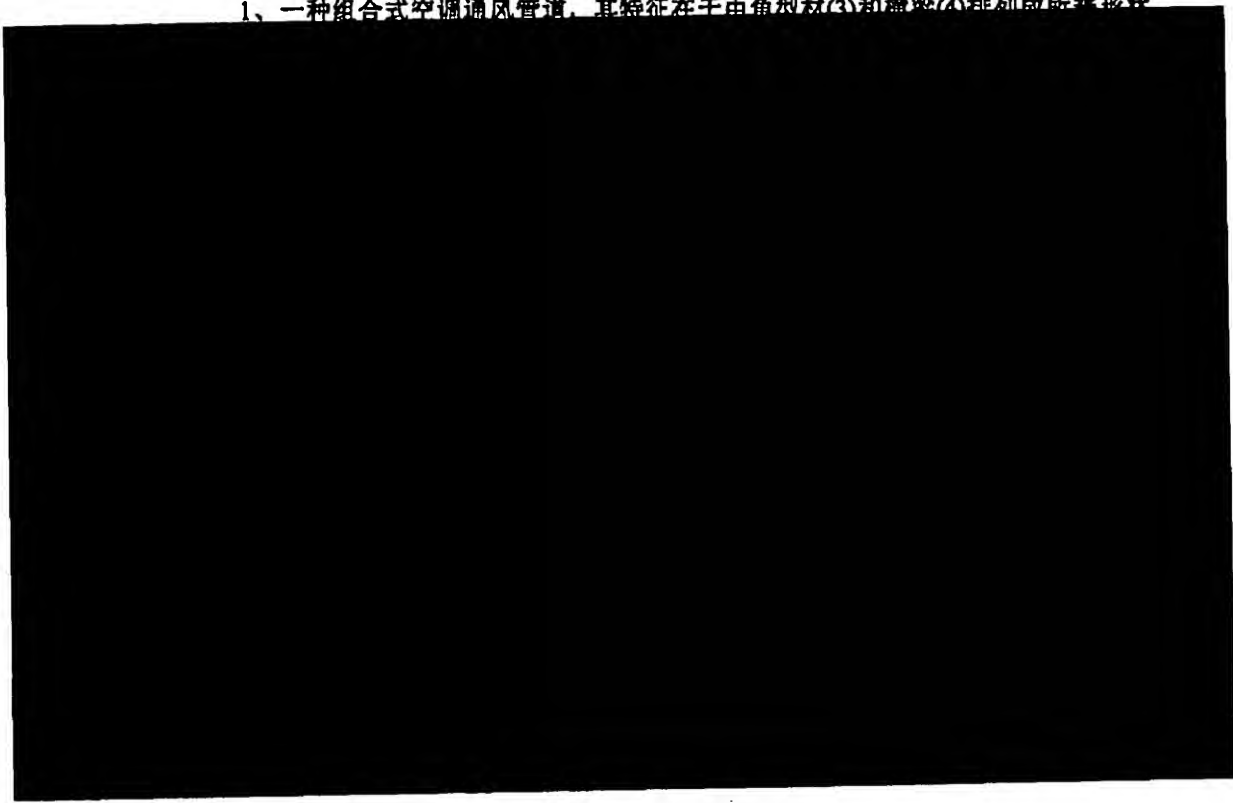
[实施例 29]

将聚偏氟乙烯(Kynar2851 型 PVDF), 不饱和聚酯(SMC 级), 过氧

00:02:02

权 利 要 求 书

1、一种组合式空调通风管道，其特征在于由角型材(3)和横梁(4)排列成所需形状



00.04.29

表.1

实施例编号	可逆容量 (mAh/g)	循环性参数	第一周效率 (%)	第二周效率 (%)
1	310	-0.10	87.0	96
2	310	-0.21	84.5	94
3	304	-0.19	85.0	94
4	316	-0.09	86.1	92
5	308	-0.11	85.2	95
6	305	-0.12	86.3	96
7	315	-0.21	86.4	95
8	315	-0.26	84.6	94
9	318	-0.16	83.4	91
10	301	-0.19	86.9	93
11	300	-0.21	82.0	93
12	296	-0.11	82.1	94
13	308	-0.18	86.2	95
14	307	-0.15	78.3	95
15	298	-0.15	85.5	95
16	310	-0.21	82.6	91
17	311	-0.14	80.9	92
18	300	-0.18	87.9	92
19	315	-0.14	84.7	93
20	309	-0.30	83.3	91
21	316	-0.27	83.2	90
22	312	-0.19	82.5	90
23	307	-0.12	93.5	90
24	305	-0.24	81.1	91
25	302	-0.15	81.6	92
26	297	-0.23	83.0	90
27	296	-0.28	81.1	90
28	306	-0.16	76.3	91
29	305	-0.31	78.9	92
30	301	-0.26	79.0	93

00.04.29

说明书附图



图1



图2

BEST AVAILABLE COPY